

Etude des pK_a et de la protodéboronation des acides furanneboroniques

D. Florentin, M. C. Fournié-Zaluski, M. Callanquin, B. P. Roques*

Ecole Polytechnique - Travaux Pratiques de Chimie 17, rue Descartes, 75230 PARIS CEDEX 05
UER des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques Université René Descartes

Reçu le 19 Mars 1976

Les pK_a des acides furanneboroniques et de leurs dérivés formylés, acétylés et méthylés ont été déterminés afin d'examiner l'influence des facteurs électroniques et stériques sur l'acidité des groupements boroniques. D'autre part, l'étude des cinétiques de protodéboronation dans l'acide perchlorique de ces différents acides permet de proposer un nouveau mécanisme pour cette réaction de type électrophile qui rend compte des effets isotopiques, des effets de substituants et d'une entropie d'activation fortement négative. La comparaison des vitesses de réaction en séries benzénique, thiophénique et furannique permet de calculer la constante ρ caractéristique de réaction pour la protodéboronation.

J. Heterocyclic Chem., 13, 1265 (1976).

Introduction

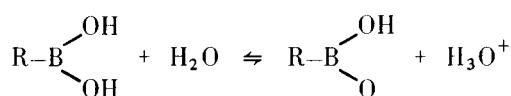
Les différentes études physicochimiques effectuées sur les acides boroniques benzéniques ou thiophéniques (1) (2) (3) ont mis en évidence les caractéristiques principales de ce groupement et l'originalité de son comportement, due à l'existence d'une orbitale p vide sur le bore.

Les différents modèles que nous avons synthétisés en série furannique (4) (acides α - et β -furanneboroniques et leurs dérivés formylés, acétylés ou méthylés) vont nous permettre de compléter ces premiers résultats pour deux types de propriétés particulièrement intéressantes: l'acidité de ces composés et le mécanisme des réactions de protodéboronation.

D'autre part, la comparaison de nos résultats en série furannique avec ceux obtenus en séries benzénique et thiophénique vont nous permettre d'approfondir la connaissance de la réactivité des positions α - et β -furanniques.

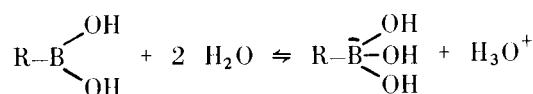
I - Etude des constantes de dissociation des acides furanneboroniques.

Deux équilibres de dissociation en solution aqueuse ont été proposés pour rendre compte des propriétés acides du groupement boronique. Le premier comporte une ionisation du groupement boronique analogue à celle des acides carboxyliques (5).



Le second, invoqué pour expliquer un effet "ortho"

anormal (6), met en évidence la formation d'un complexe tétracoordiné du bore.



Récemment Dewar et Jones ont confirmé cette deuxième interprétation par RMN ^{11}B (7).

A partir de ces données, nous avons pu comparer les constantes de dissociation des acides α - et β -furanne, thiophène et benzèneboroniques, de façon à étudier l'influence du cycle sur l'acidité de ces composés et examiner les corrélations entre les pK_a des acides boroniques et les pK_a des acides carboxyliques correspondants.

Enfin, les pK_a des acides boroniques furanniques substitués sur les divers sommets ont été étudiés afin de déterminer l'influence des effets électroniques et stériques des substituants sur l'acidité des ces composés.

a) pK_a des acides furanneboroniques

Les pK_a des acides furanneboroniques ont été déterminés en solution aqueuse par spectrophotométrie dans l'UV. Les résultats sont rapportés dans le tableau I, où figurent également les pK_a des acides benzène et thiophène-boroniques (8) et les pK_a des acides carboxyliques correspondants (9) (10) (11) (12), dans les mêmes conditions de solvant et de température.

La comparaison des acidités des cinq composés conduit à la séquence suivante:

ac. α furanne > ac. α thiophène > ac. β furanne >

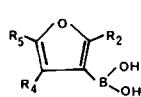
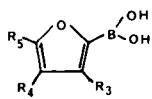
Tableau I

	Benzène	α -thiophène	β -thiophène	α -furanne	β -furanne
ac. boronique	8,83	8,11	8,77	7,89	8,65
ac. carboxylique	4,18	3,53	4,10	3,16	3,95

pK_a des acides boroniques et des acides carboxyliques à 25°, solvant: eau.

Tableau II

No.	R ₃	R ₄	R ₅	pK_a	No.	R ₂	R ₄	R ₅	pK_a
1	H	H	H	7,89	6	H	H	H	8,65
2	CHO	H	H	0,95	7	CHO	H	H	1,95
3	H	CHO	H	2,15	8	COCH ₃	H	H	7,34
4	H	H	CHO	1,60	9	H	CHO	H	7,96
5	CH ₃	H	H	8,5	10	H	H	CHO	2,37



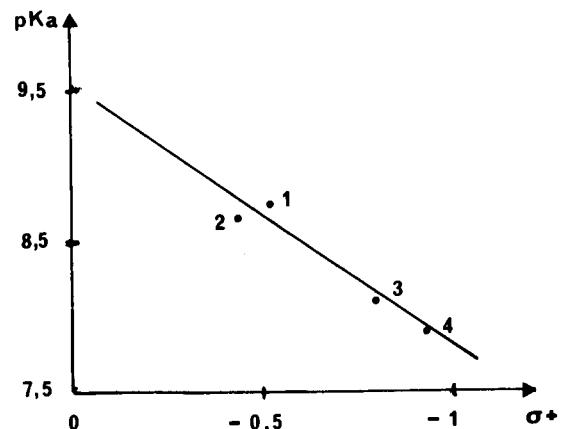
pK_a des acides furanneboroniques à 25° solvant: eau.

ac. β thiophène > ac. phénylboronique

Cette classification met en évidence le rôle joué par l'hétéroatome intracyclique dans la force des acides hétérocycliques. En effet le caractère électroattracteur par effet -I des atomes d'oxygène et de soufre se manifeste par une augmentation d'acidité, par rapport au benzène et ce, plus fortement en α qu'en β . L'oxygène étant plus électronégatif que le soufre, les pK_a des acides α - et β -furanniques sont respectivement plus faibles que ceux de leurs homologues thiophéniques.

D'autre part une similitude apparaît entre les acides boroniques et carboxyliques; c'est ainsi qu'en absence de toute gêne d'ordre stérique ou électrostatique, on observe comme nous l'avons montré, une corrélation linéaire entre les pK_a des deux séries d'acides (13). On constate donc que les mêmes facteurs influent de la même façon sur l'acidité des deux types de composés. Nous avons donc envisagé d'effectuer une corrélation entre les pK_a des acides boroniques et les σ^+ de cycle déterminés par Marino (14), ceux-ci caractérisant la réactivité des sommets α et β du furane et du thiophène par rapport au benzène vis à vis de la réaction de substitution électrophile. On constate que la corrélation incluant les cinq acides boroniques n'est pas très satisfaisante ($r = 0,88$). Par contre, (Fig. 1) si l'on considère uniquement les quatre composés hétérocycliques, la corrélation devient très correcte ($r = 0,96$). Ceci semble prouver que les σ^+ déterminés par Marino sont un bon reflet des différences de répartition électronique existant entre les deux hétérocycles et entre les sommets α et β mais ne rendent pas

Figure 1



$$pK_a = f(\sigma^+)$$

Acides (1) β -Thiophène; (2) β -furanne; (3) α -thiophène; (4) α -furanneboronique.

compte de la perturbation provoquée par l'introduction d'un hétéroatome à la place du groupement CH=CH.
b) pK_a des acides furanneboroniques substitués

Les pK_a des acides furane-2 et -3 boroniques diversément substitués sont rapportés dans le tableau II.

Acides furanne-2 boroniques: On observe une augmentation considérable de l'acidité par introduction d'un groupement aldéhydique très électroattracteur selon la séquence attendue: *ortho* 2 > *para* 4 > *méta* 3.

Par contre l'introduction du groupement méthyle donneur 5 diminue légèrement l'acidité.

Acides furanne-3 boroniques: On observe également une augmentation d'acidité par l'introduction de substituants électroattracteurs, mais la valeur du pK_a varie considérablement suivant la position du groupement aldéhydique: $pK_a = 1,95$ pour l'acide 7 formylé en 2 et $pK_a = 7,96$ pour l'acide 9 portant le groupement carbonylé en 4. On ne peut pas interpréter cette différence uniquement par un affaiblissement de la transmission électronique au travers de la liaison 3-4, mais elle peut être mise au compte d'un effet stérique lié à l'encombrement du groupe CHO. En effet le mécanisme de dissociation des acides boroniques conduit à la formation d'un intermédiaire tétracoordiné très encombrant, et la formation de ce dernier est sans doute gênée par la conformation O-O trans prépondérante de l'aldéhyde en 4 (4). Dans ce cas, la répulsion électrostatique entre l'oxygène aldéhydique et l'intermédiaire tétracoordiné chargé négativement doit être considérable. Une constatation identique peut être faite pour les acides formyl-2 et acétyl-2 furanne-3 boroniques: $pK_a = 1,95$ pour le composé 7 et $pK_a = 7,34$ pour le composé 8. Dans ces deux dérivés, le groupement carbonyle adopte une conformation préférentielle O-O cis, par conséquent il n'existe pas de répulsion d'ordre stérique entre les deux substituants pour 7, alors que pour 8, le rapprochement spatial entre le CH_3 de l'acétyle et le groupement $\text{B}(\text{OH})_2$ est suffisant pour générer la formation de l'intermédiaire tétracoordiné.

II - Etude de la protodéboronation des acides furanneboroniques

Les acides boroniques subissent des réactions de substitution au cours desquelles le groupement boronique est remplacé par un réactif de nature électrophile. Les réactions de protodéboronation ont été particulièrement étudiées en série benzénique par Kuivila et Nahabedian (15) (16) et en série thiophénique par Brown et coll (17). Pour interpréter leurs différents résultats qui sont parfois contradictoires, ces auteurs ont proposé différents mécanismes réactionnels. Nous nous proposons d'éclaircir le problème de ce mécanisme en effectuant les réactions de protodéboronation des acides furanneboroniques dans l'acide perchlorique. Nous avons examiné l'influence de l'acidité du milieu, de la température, de la nature des substituants et de l'effet isotopique sur la vitesse de déboronation.

Enfin la comparaison des résultats obtenus pour les séries furannique, thiophénique et benzénique nous permet

de déterminer une constante de réaction ρ pour la protodéboronation.

a) Etude cinétique de la protodéboronation des acides furanneboroniques

Les réactions de protodéboronation ont été effectuées, en solution dans l'acide perchlorique dans différentes conditions de température et d'acidité et suivies par spectrophotométrie dans l'ultra violet.

Les valeurs des constantes de vitesse de pseudo premier ordre déterminées dans une zone de température variant de 295 K à 351 K et dans une gamme de concentration en acide perchlorique allant de 1 M à 6 M ($H_0 = -0,21$ à -2,78) sont rapportées dans les tableaux III et IV pour les acides furanne-2 et -3 boroniques.

Influence de l'acidité sur la vitesse de réaction: Des corrélations linéaires caractéristiques de la catalyse acide sont observées entre les Logarithmes des constantes de vitesse et l'acidité H_0 du milieu. Pour l'acide furanne-2

Tableau III

H_0	- 0,24	- 0,81	- 1,28	- 1,79
T°C				
30	0,25	0,86	1,99	5,5
44,25	0,94	3,3	9,85	22,4
58,8	4,1	13,6	40,8	83,3
68,5	8,8	31,9	68	165

Acide furanne-2 boronique Constantes de vitesse $K \cdot 10^4$ (sec^{-1})

Tableau IV

H_0	- 0,24	- 0,81	- 1,28	- 1,79	- 2,34
T°C					
30	0,03	0,085	0,16	0,31	0,10
44,25	0,14	0,30	0,50	1,5	5,5
58,8	0,28	1	1,8	5	16,6
68,5	0,71	2,04	7,7	21	50

Acide furanne-3 boronique Constante de vitesse $K \cdot 10^5$ (sec^{-1})

boronique les pentes des droites obtenues à différentes températures sont identiques. Par contre, on observe pour l'acide furanne-3 boronique, une légère augmentation de la pente en fonction de l'acidité. Ce phénomène est dû à la grande fragilité du cycle furannique: en effet, en milieu acide, on constate l'ouverture du cycle avec formation de produits de décomposition non identifiés.

Influence de la température: Des corrélations linéaires

Tableau V

Acides boroniques	benzène (a)	α thiophène (a)	β thiophène (a)	α furanne	β furanne
Ea (k.cal.mole ⁻¹)	26	16	22	18	22
ΔS^\neq (343 K)	- 26	- 26	- 21	- 22	- 18

Energies et entropies d'activation pour les acides benzène, thiophène et furanneboroniques, [(a): littérature (17)]

sont observées entre les Logarithmes des constantes de vitesse et l'inverse de la température pour les deux acides furanneboroniques. A partir des différentes valeurs des $\ln k$, on peut calculer les énergies d'activation des réactions par utilisation de l'équation d'Arrhénius. De même, on a pu déterminer les entropies d'activation à partir de la relation:

$$\ln k = \ln \frac{KT}{h} - \frac{Ea}{RT} + \frac{\Delta S^\neq}{R}$$

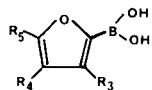
Les résultats obtenus pour les énergies et les entropies d'activation sont rassemblés dans le tableau V et comparés avec ceux trouvés par Brown pour les acides benzène et thiophèneboroniques (17).

On constate que les énergies d'activation et les entropies d'activation sont du même ordre de grandeur pour les cinq composés et qu'en série furannique, comme en série thiophénique, les énergies d'activation sont plus faibles en α qu'en β .

Influence des substituants.

Substituants électroattracteurs: Les protodéboronations des acides formylboroniques ont été effectuées à 341,5 K en solution dans l'acide perchlorique 8 M ($H_0 = -4,33$).

Tableau VI



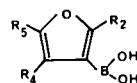
No.	R ₃	R ₄	R ₅	k (sec ⁻¹)
1	H	H	H	4
2	CHO	H	H	$1,7 \times 10^{-4}$
3	H	CHO	H	6×10^{-4}
4	H	H	CHO	$0,4 \times 10^{-4}$

Protodéboronation des acides formylfuranne-2 boroniques: constantes de vitesse k exprimées en sec⁻¹ à 341,5 K, acide perchlorique ($H_0 = -4,33$).

-4,33). Les constantes de vitesse sont rapportées dans les tableaux VI et VII et comparées avec celles calculées pour les acides α - et β -furanneboroniques dans les mêmes conditions opératoires.

On observe une diminution très importante des constantes de vitesse par introduction d'un substituant à caractère fortement électroattracteur. Cependant, lorsque le groupement boronique est en métà par rapport au groupement aldéhydique, la réaction est nettement moins ralentie, en accord avec une conjugaison moins importante.

Tableau VII

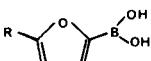


No.	R ₂	R ₄	R ₅	k (sec ⁻¹)
6	H	H	H	5×10^{-2}
7	CHO	H	H	2×10^{-6}
9	H	CHO	H	6×10^{-6}
10	H	H	CHO	2×10^{-4}

Protodéboronation des acides formylfuranne-3 boroniques: constantes de vitesse k exprimées en sec⁻¹ à 341,5 K, acide perchlorique ($H_0 = -4,33$).

Substituant électrodonneur: Les résultats de la protodéboronation de l'acide méthyl-2 furane-5 boronique sont rapportés dans le tableau VIII et comparés avec ceux de l'acide furane-2 boronique. On observe une augmentation très nette de la vitesse de réaction liée à l'effet inducteur + I du groupement méthyle.

Tableau VIII

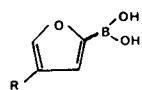


R	H	CH ₃	H	CH ₃
T°K k.10 ⁻⁴	203 0,28	203 22	317,25 0,95	317,25 83

Constantes de vitesse k exprimées en sec⁻¹, acide perchlorique ($H_0 = -0,24$).

Effet isotopique: L'étude a été effectuée sur l'acide furanne-2 boronique (1) et sur le dérivé formylé en 4 (3). Les résultats sont rapportés dans le tableau IX.

Tableau IX



R	Acide (H_0)	T°K	$k \cdot 10^4$	$\frac{k_h}{k_d}$
H	HClO ₄ (-0,40)	332	5,4	2,25
H	DClO ₄ (-0,40)	332	2,4	
CHO	HClO ₄ (-5,4)	341,5	18	2,57
CHO	DClO ₄ (-5,4)	341,5	7	

On constate pour les deux composés, un effet isotopique nettement supérieur à 2, ce qui implique un transfert de proton dans l'étape déterminante.

Mécanisme réactionnel: L'étude cinétique de la protodéboronation des acides *para*-méthoxybenzèneboroniques et 2, 6-diméthoxybenzèneboroniques dans l'acide perchlorique a conduit Kuivila et Nahabedian (15) à proposer pour cette réaction un mécanisme classique de substitution électrophile ASE₂ avec transfert de proton dans l'étape déterminante, puis rupture ionique rapide de liaison C-B. Ce mécanisme était en accord avec l'existence d'un effet isotopique $kH/kD > 1$ et d'une entropie d'activation faiblement négative.

Par contre l'étude effectuée par Brown et coll (17) sur la protodéboronation catalysée par l'acide perchlorique, des acides thiophène et benzène boroniques fait apparaître une entropie d'activation fortement négative. Pour expliquer ce dernier point, un deuxième mécanisme a été proposé: protonation préalable d'une groupement OH de l'acide boronique; puis dans l'étape déterminante, coordination d'une molécule d'eau avec rupture simultanée de la liaison B-C et d'une liaison O-H par transfert concerté circulaire à quatre centres.

Si l'on examine maintenant les résultats que nous avons obtenus pour les réaction de protodéboronation, on constate:

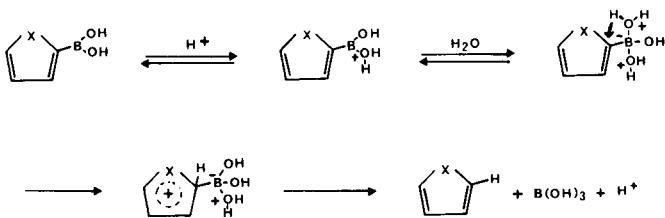
- une entropie d'activation fortement négative pour les dérivés furanniques comme pour les dérivés thiophéniques et benzéniques,

- des vitesses de réaction ralenties par introduction d'un substituant électroattracteur et augmentées par un substituant électrodonneur,

- un effet isotopique nettement supérieur à 1.

Ces différents résultats ne sont en accord avec aucun des deux mécanismes précédents. En effet, le premier mécanisme ne justifie pas l'entropie d'activation très fortement négative, et le second ne rend compte, ni de l'effet de substituant, ni de l'effet isotopique.

Aussi peut-on suggérer un troisième mécanisme comportant un prééquilibre rapide de protonation d'un oxygène de la fonction boronique, puis coordination d'une molécule d'eau et transfert d'un proton sur le carbone substitué dans l'étape déterminante. Ce transfert mis en évidence par les effets isotopiques et de substituants est favorisé par la charge positive portée par l'oxygène, et par l'augmentation de densité électronique apparaissant sur le carbone lié à l'atome du bore chargé négativement.



Enfin la coordination d'une molécule d'eau et la formation d'un intermédiaire fortement chargé organisant autour de lui les molécules de solvant conduit à un état de transition plus ordonné que l'état fondamental, expliquant ainsi la forte entropie d'activation négative.

Ce mécanisme peut être comparé à celui décrit par Kuivila (15) dans les réactions de protodéboronation d'acides benzèneboroniques substitués en *méta* ou *para*, en milieu sulfurique ou phosphorique avec apparition d'un complexe intermédiaire de Wheland.

III - Réactivité du cycle furannique vis à vis de la substitution électrophile

Au cours des dernières années les travaux de Linda et Marino (18) (19) ont permis d'étudier sur une base quantitative la réactivité des différents sommets des hétérocycles pentagonaux vis à vis de la substitution électrophile.

Si l'on examine les résultats rassemblés dans le tableau X pour les réactions de protodéboronation des acides

Tableau X

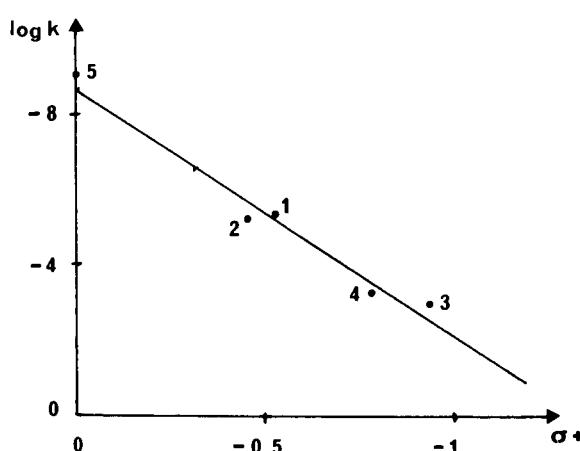
Constantes de vitesse de protodéboronation et vitesses relatives des acides benzène, thiophène et furanneboroniques à 341,5 K, acide perchlorique ($H_0 = -0,22$)

Acides boroniques	Benzène	α -thiophène	β -thiophène	α -furanne	β -furanne
Constante de vitesse $k(\text{sec}^{-1})$	$1,01 \times 10^{-9}$	$5,56 \times 10^{-4}$	$5,56 \times 10^{-6}$	$9,19 \times 10^{-4}$	$7,12 \times 10^{-6}$
Vitesse relative	1	$5,5 \times 10^5$	$5,5 \times 10^3$	$9,1 \times 10^5$	$7,05 \times 10^3$

benzène, thiophène et furane boroniques effectuées dans les mêmes conditions de température et d'acidité on constate que la séquence proposée par ces auteurs est respectée: furane > thiophène > benzène.

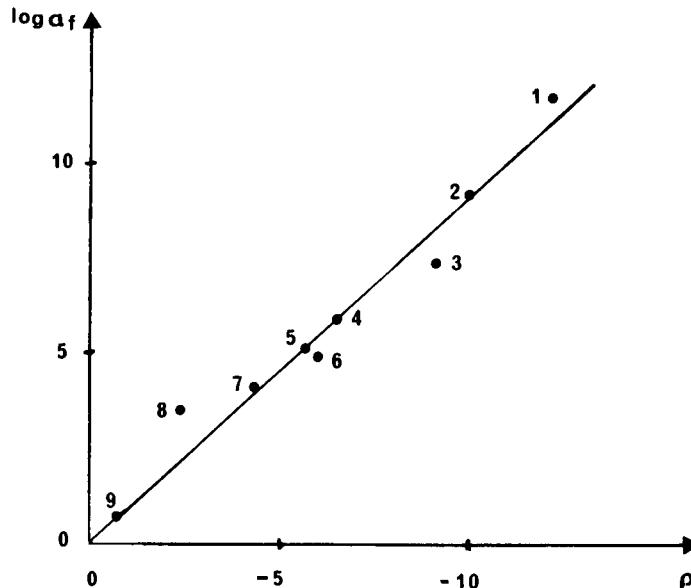
Tenant compte de la nature électrophile de la protodéboronation nous avons donc relié les logarithmes des constantes de vitesse aux σ^+ de cycle déterminés à partir d'autres substitutions électrophiles (20) (21). (Fig. 2).

Figure 2



$\log k = f(\sigma^+)$
Acides: (1) β -thiophène; (2) β -furane; (3) α -furane; (4) α -thiophène; (5) benzèneboronique.

Figure 3



$\log \alpha_f = f(\rho)$
(1) Bromation; (2) Chloration; (3) Acétylation; (4) Protodéboronation (5) Solvatation des aryl-1 éthyl acétates; (6) Solvation des aryl-1 éthyl p-nitrobenzoates; (7) Protodesilylation; (8) Protodéméricuration; (9) Pyrolyse des aryl-1 éthyl acétates.

On obtient une excellente corrélation ($r = 0,98$) qui permet d'accéder à la constante ρ caractéristique de cette réaction ($\rho = -6,54$).

Pour étudier plus précisément la réactivité relative des sommets α - et β -furanniques, nous avons effectué une autre corrélation suggérée par Brown et Stock (22). On relie le logarithme des facteurs partiels de vitesse des réactions de substitution électrophile avec les différents ρ des réactions déterminées en série benzénique. Dans le cas des dérivés α -furanniques, la corrélation de Brown et Stock est excellente et l'introduction des données dues à la réaction de protodéboronation améliore très légèrement la corrélation ($r = 0,99$) (Fig. 3).

Ce type de corrélation est un peu moins bon dans le cas des dérivés β -furanniques ($r = 0,98$) car la fragilité des composés substitués en β rend souvent les déterminations plus imprécises.

L'examen de tous ces résultats met à nouveau en lumière, une remarque très générale sur la réactivité des sommets α et β dans les hétérocycles pentagonaux: la réactivité en α vis-à-vis de la substitution électrophile étant toujours supérieure à celle en β . Enfin la séquence de réactivité furane > thiophène > benzène est bien respectée.

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons déterminé les constantes de dissociation des acides furanneboroniques diversement substitués. Ceci nous a permis de mettre en évidence l'influence des facteurs électroniques et stériques sur la force des acides, en accord avec l'existence, en solution aqueuse d'un ion tétracoordiné du bore. D'autre part l'étude des cinétiques de protodéboronation des différents acides furanneboroniques a permis de vérifier le caractère électrophile de cette réaction et de proposer un nouveau mécanisme qui rend compte de l'effet isotopique positif, de l'effet des substituants, et de la valeur fortement négative de l'entropie d'activation. De plus, la corrélation entre les vitesses de réaction en série furannique, thiophénique et benzénique et les constantes σ^+ caractéristiques des cycles permet de calculer la constante ρ de réaction pour la protodéboronation.

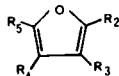
PARTIE EXPERIMENTALE

Acide méthyl-2 furane-5 boronique.

A une solution de 10 g (0,122 mole) de méthyl-2 furane dans 150 ml d'éther, ajouter à -40° et en 30 mn, 0,146 mole de butyllithium en solution dans 200 ml d'éther. Laisser agiter à -10° pendant 3 heures. Porter au reflux 20 mn, refroidir à -60°.

Le méthyl-2 lithio-5 furane ainsi obtenu est ajouté à une solution de 4,2 g (0,189 mole) de borate de butyle dans 100 ml d'éther et refroidie à -60°. Agiter 3 heures à cette température. Laisser à température ambiante 1 heure, hydrolyser à l'aide de

Tableau XI



pK_a des acides furanneboroniques; milieux tampons, concentrations en acide furanneboroniques, longueur d'onde de lecture, longueur d'onde des maxima d'absorption et ϵ correspondants.

No.	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	concentration mole/l	Tampon	λ lecture nm	λ max, ϵ (Solvant eau)
1	B(OH) ₂	H	H	H	5×10^{-5}	I	233	233 nm $\epsilon = 9900$
6	H	B(OH) ₂	H	H	1×10^{-4}	I	217	210 nm $\epsilon = 3800$
2	B(OH) ₂	CHO	H	H	5×10^{-5}	II	275	224 nm $\epsilon = 6700$ 275 nm $\epsilon = 4600$
4	B(OH) ₂	H	H	CHO	$2,5 \times 10^{-5}$	II	302	242 nm $\epsilon = 3090$ 285 nm $\epsilon = 16300$
7	CHO	B(OH) ₂	H	H	$2,5 \times 10^{-5}$	III	288	237 nm $\epsilon = 3500$ 288 nm $\epsilon = 12800$
3	H	CHO	H	B(OH) ₂	$2,5 \times 10^{-5}$	III	226	
10	CHO	H	B(OH) ₂	H	$2,5 \times 10^{-5}$	III	295	ep 238 nm $\epsilon = 2200$ 277 nm $\epsilon = 11800$
8	COCH ₃	B(OH) ₂	H	H	$2,5 \times 10^{-5}$	IV	288	
9	H	CHO	B(OH) ₂	H	1×10^{-4}	I	260	260 nm $\epsilon = 4700$
5	CH ₃	H	H	B(OH) ₂	$2,5 \times 10^{-5}$	I	242	242 nm $\epsilon = 11000$

Tampons I: Phosphate monopotassique $5 \times 10^{-3} M$; acide borique $5 \times 10^{-3} M$. II: Citrate disodique monohydraté $3 \times 10^{-2} M$. III: Citrate disodique monohydraté $4 \times 10^{-2} M$. IV: Phosphate monopotassique $10^{-2} M$.

400 ml d'eau. Séparer la phase aqueuse, acidifier et extraire à l'éther. Après passage sur le sulfate de sodium et évaporation, on obtient 2,5 g (0,020 mole) d'acide méthyl-2 furane-5 boronique. Recristallisables dans l'eau. Cristaux blancs à conserver sous azote. Rdt = 16%; PF = 82°, RMN (DMSO-d₆, TMS) δ: CH₃ 2,33; H₄ 6,96; H₃ 6,09. La grande vitesse de déboronation de ce composé ne permet pas d'effectuer l'analyse centésimale.

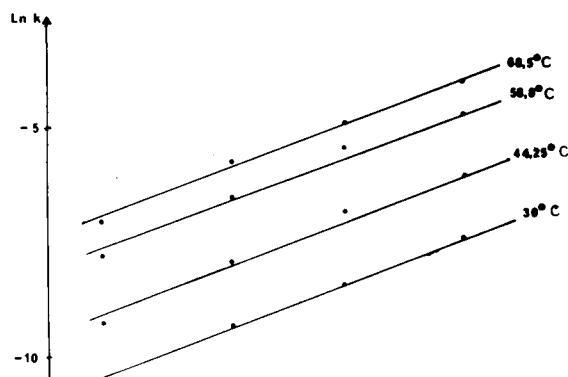
Détermination des pK_a des acides furanneboroniques.

Les mesures ont été effectuées selon la technique d'Albert et Serjeant (10) par spectrophotométrie dans l'ultra-violet sur un spectrophotomètre Unicam SP-1800 muni d'un enregistreur Unicam AR-25. Les pH des solutions ont été déterminés à l'aide d'un potentiomètre Tacussel TS 60/H. Les concentrations en acides boroniques et les milieux tampons utilisés sont rapportés dans le tableau XI, où figurent également les longueurs d'onde de lecture, les longueurs d'onde des maxima d'absorption dans l'eau et les ϵ correspondants.

Etude des cinétiques de Protodéboronation.

La technique employée pour l'étude des cinétiques de déboronation est semblable à celle utilisée par Kuivila et Nahabedian (15). Les mesures sont effectuées en continu à l'aide d'un spectrophotomètre Unicam SP-1800 relié à un enregistreur Unicam AR-25. Les cuves en quartz (1 cm) sont placées dans une enceinte thermostatée à l'aide d'une circulation d'eau dont la température est réglée à $\pm 0,1^\circ$ par un ultrathermostat Haake type NBE. Les valeurs de H_0 utilisées pour ce travail sont données dans les tables de M. A. Paul et F. A. Long (23). Les corrélations $\ln k$ en fonction de H_0 et $\ln k$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour l'acide furane-2

Figure 4



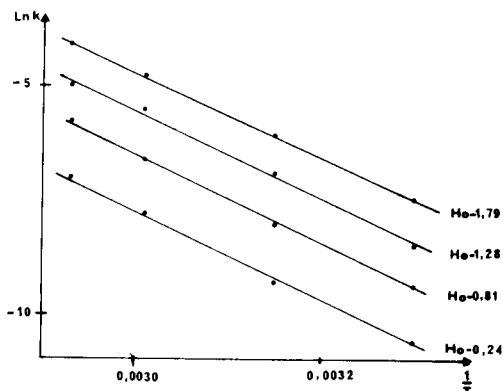
Acide furane-2 boronique
 $\ln k = f(H_0)$ pour $T = 30^\circ$; $44,25^\circ$; $58,8^\circ$; $68,5^\circ$

boronique sont présentées sur les figures 4 et 5.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C. K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry," Bell and Sons, London, 1953, p. 738-750.
- (2) G. L. Lewis et C. P. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1529 (1940).

Figure 5



Acide furanne-2 boronique

$$\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right) \text{ pour } H_0 = -0.24; -0.81; -1.28; -1.79$$

- (3) A. E. Remick, "Electronic Interpretation of Organic Chemistry," John Wiley and Sons, Inc., New York, 1953, p. 66.
 (4) D. Florentin, B. P. Roques et M. C. Fournié-Zaluski, *Bull. Soc. Chim.*, à paraître.
 (5) C. E. K. Branch, D. L. Yabroff et B. Bettman, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 937 (1934).
 (6) H. T. Macpherson et E. G. V. Percival, *J. Chem. Soc.*, 1920 (1937).
 (7) M. J. S. Dewar et R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2408 (1967).
 (8) R. D. Brown, A. S. Buchanan et A. A. Humffray, *Aust. J. Chem.*, **18**, 1527 (1965).
 (9) J. F. J. Dippy, *Chem. Rev.*, **25**, 151 (1939).
 (10) A. Albert et E. P. Serjeant, "Ionization Constants of Acids and Bases," Methuen, Londres, 1962, p. 127.

- (11) P. O. Lumme, *Suomen Kemistil. B*, **33**, 87 (1960).
 (12) W. E. Catlin, *J. Sci.*, **10**, 65 (1935).
 (13) B. P. Roques, D. Florentin et M. Callanquin, *J. Heterocyclic Chem.*, **12**, 195 (1975).
 (14) G. Marino, "Advances in Heterocyclic Chemistry," Vol. 13, Academic Press, New York and London, 1971, p. 276.
 (15) H. G. Kuivila et K. V. Nahabedian, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2159 (1961).
 (16) K. V. Nahabedian et H. G. Kuivila, *ibid.*, **83**, 2167 (1961).
 (17) R. D. Brown, A. S. Buchanan et A. A. Humffray, *Aust. J. Chem.*, **18**, 1521 (1965).
 (18) P. Linda et G. Marino, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 499 (1967).
 (19) P. Linda et G. Marino, *J. Chem. Soc. B*, 43 (1970).
 (20) S. Clementi, P. Linda et G. Marino, *ibid.*, 1153 (1970).
 (21) S. Clementi, P. Linda et G. Marino, *Tetrahedron Letters*, 1389 (1970).
 (22) L. M. Stock et H. C. Brown, "Advances in Physical Organic Chemistry," Vol. I (V), Gold, London; Academic Press, 1963.
 (23) M. A. Paul et F. A. Long, *Chem. Rev.*, **57**, 1 (1957).

English Summary

The pK_a 's of the furanboronic acids and their formyl, acetyl and methyl derivatives were determined in order to investigate the influence of electronic and steric effects on the acidity of the boronic group. On the other hand, the protodeboronation kinetic studies of these different acids in perchloric acid may suggest a new mechanism for the electrophilic reaction, in agreement with isotopic effects, substituent effects and the strongly negative activation entropy. Comparison of the reaction rates between the benzene, thiophene and furan series allows one to calculate the specific reaction rate ρ of the protodeboronation.